

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-108201

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

B29C 55/12
B32B 27/36
G11B 5/73
// B29K 67:00
B29L 7:00
B29L 9:00

(21)Application number : 11-203292

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 16.07.1999

(72)Inventor : ASAKURA MASAYOSHI
EGASHIRA KENICHI
TSUNEKAWA TETSUYA

(30)Priority

Priority number : 10218829 Priority date : 03.08.1998 Priority country : JP

(54) **BIAXIALLY ORIENTED POLYESTER FILM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biaxially oriented polyester film suitable for a base film for a high density magnetic recording tape in which cutting or stress elongation deformation are scarcely generated at the time of using as the base film for the magnetic recording tape, and which has excellent running durability and preservability.

SOLUTION: In the biaxially oriented polyester film having 7 GPa or more of either Young's modulus (YmMD) of a lengthwise direction or Young's modulus (YmTD) of a width direction, a half-value width of a diffraction peak of a crystal surface of a main chain direction of a polyester in a circumferential direction obtained at the time of rotating the film at its normal as an axis is in a range of 55 to 85 degrees by means of a crystal orientation analysis according to a wide angle X-ray diffractometer method.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-108201

(P2000-108201A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	
G 1 1 B 5/73		G 1 1 B 5/704	
// B 2 9 K 67:00			
B 2 9 L 7:00			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-203292	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年7月16日 (1999. 7. 16)	(72) 発明者	朝倉 正芳 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平10-218829	(72) 発明者	江頭 賢一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平成10年8月3日 (1998. 8. 3)	(72) 発明者	恒川 哲也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100091384 弁理士 伴 俊光

(54) 【発明の名称】 二軸配向ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 磁気記録テープ用ベースフィルムとして使用した時に、テープの切断、応力伸び変形が生じにくく、走行耐久性および保存性に優れている、高密度磁気記録テープ用ベースフィルムとして好適な二軸配向ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) あるいは幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) のいずれか一方のヤング率が7 GPa以上である二軸配向ポリエステルフィルムであって、広角X線ディフラクトメータ法による結晶配向解析で、該ポリエステルフィルムをその法線を軸として回転した時に得られる、該ポリエステル主鎖方向の結晶面の回折ピークの円周方向の半価幅が55度以上から85度以下の範囲にある二軸配向ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) あるいは幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) のいずれか一方のヤング率が 7 GPa 以上である二軸配向ポリエステルフィルムであって、広角 X 線ディフラクトメータ法による結晶配向解析で、該ポリエステルフィルムをその法線を軸として回転した時に得られる、該ポリエステル主鎖方向の結晶面の回折ピークの円周方向の半価幅が 55 度以上から 85 度以下の範囲にあることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 2】 ポリエステル主鎖方向の結晶サイズが、 45 \AA 以上から 90 \AA 以下の範囲にある請求項 1 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) と幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) の和が 13 GPa 以上から 25 GPa 以下、かつ斜め方向 (長手方向を 90 度、幅方向を 0 度としたときの 45 度または 135 度方向) のヤング率が 6 GPa 以上から 10 GPa 以下の範囲にある請求項 1 または 2 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 温度 50°C 、荷重 28 MPa の条件下で 30 分経過後のクリープコンプライアンスが 0.11 GPa^{-1} 以上から 0.35 GPa^{-1} 以下の範囲にある請求項 1～3 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 5】 フィルム厚みを $5\text{ }\mu\text{m}$ に換算した幅方向の引裂伝播抵抗が 0.7 g 以上から 1.8 g 以下の範囲にある請求項 1～4 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 6】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである請求項 1～5 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 7】 厚み方向の屈折率 (n_{zd}) が 1.470 以上から 1.485 以下、面配向係数 (f_n) が 0.175 以上から 0.195 以下の範囲にある請求項 6 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 8】 フィルムの密度が 1.385 以上から 1.400 以下の範囲にある請求項 6 または 7 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 9】 フィルムの熱収縮開始温度が 70°C 以上、温度 80°C の熱収縮率が 0.5% 以下である請求項 6～8 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルムをベースフィルムとして用いたことを特徴とする高密度磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二軸配向ポリエステルフィルムに関する。さらに詳しくは、フィルム面内

の全方位に対して剛性が高く、磁気記録用テープとして使用した時にテープの走行耐久性、テープ使用環境での保存性が改良される、高密度磁気記録媒体用ベースフィルムとして好適な二軸配向ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、磁気記録テープは、小型化と長時間記録化のために薄膜化と高密度記録化が進められており、張力によるテープの伸び変形、使用環境での寸法変化の改善要求がますます強くなっている。磁気記録テープ分野におけるこれらの開発状況から、ベースフィルムに対しては、高強度化、使用環境での形態および寸法安定性の改善要求がますます高まっている。

【0003】 上記の要求に応え得るベースフィルムとして、従来からアラミドフィルムが、強度、寸法安定性の点から使用されている。高価格でコストの点では不利であるが、代替品が無いため、使用されているのが現状である。一方、従来技術で得られている高強度化ポリエステルフィルム (例えば、特公昭 42-9270 号公報、特公昭 43-3040 号公報、特公昭 46-1119 号公報、特公昭 46-1120 号公報、特開昭 50-133276 号公報、特開昭 55-22915 号公報等のフィルム) では、①使用時にテープが切断する、②幅方向の剛性不足によりエッジダメージが発生する、③応力伸び変形あるいは環境条件によって寸法変化し、記録トラックにずれが生じて記録再生時にエラーが発生する、④強度が不十分で薄膜対応が難しく、所望の電磁変換特性が得られない等の問題があり、大容量の高密度磁気記録テープへの適用に際して多くの課題が残されているのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、磁気記録テープ用のベースフィルムとして使用した時に、テープの切断、応力伸び変形が生じにくく、走行耐久性および保存性に優れている、高密度磁気記録テープ用ベースフィルムとして好適な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意に検討した結果、二軸延伸熱処理後のフィルムの構造と物性のある特定のものとすることにより、ポリエステルフィルムを使用した磁気記録テープのエッジダメージを低減し、走行耐久性、保存性を改良できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】 すなわち、本発明の骨子は、長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) あるいは幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) のいずれか一方のヤング率が 7 GPa 以上である二軸配向ポリエステルフィルムであって、広角 X 線ディフラクトメータ法による結晶配向解析で、該ポリエステルフィルムをその法線を軸として回転した時に得られる、

該ポリエステル主鎖方向の結晶面の回折ピークの円周方向の半価幅が55度以上から85度以下の範囲にあることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルムである。

【0007】そして本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは次のような好ましい実施態様を含んでいる

(a) ポリエステル主鎖方向の結晶サイズが、45 Å以上から90 Å以下の範囲にあること。

(b) 長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) と幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) の和が13 GPa以上から25 GPa以下、かつ斜め方向 (長手方向を90度、幅方向を0度としたときの45度または135度方向) のヤング率が6 GPa以上から10 GPa以下の範囲にあること。

(c) 温度50℃、荷重28 MPaの条件下で30分経過後のクリープコンプライアンスが0.11 GPa⁻¹以上から0.35 GPa⁻¹以下の範囲にあること。

(d) フィルム厚みを5 μmに換算した幅方向の引裂伝播抵抗が0.7 g以上から1.8 g以下の範囲にあること。

(e) ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであること。

(f) 厚み方向の屈折率 (n_{zd}) が1.470以上から1.485以下、面配向係数 (f_n) が0.175以上から0.195以下の範囲にあること。

(g) フィルムの密度が1.385以上から1.400以下の範囲にあること。

(h) フィルムの熱収縮開始温度が70℃以上、温度80℃の熱収縮率が、0.5%以下であること。

上記のような本発明に係る二軸配向ポリエステルフィルムは、とくに高密度磁気記録媒体のベースフィルムとして好適なものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。本発明で言うポリエステルとは、ジオールとジカルボン酸とからの縮重合により得られるポリマーである。ジカルボン酸とは、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸などで代表されるものであり、また、ジオールとは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノールなどで代表されるものである。具体的には、例えば、ポリメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレン-p-オキシベンゾエート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどを用いることができる。もちろん、これらのポリエステルは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよく、共重合成分としては、例えば、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレング

リコールなどのジオール成分、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのジカルボン酸成分を10モル%以下で共重合することができる。本発明の場合、特に、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート (ポリエチレン-2,6-ナフタレート) およびこれらの共重合体より選ばれた少なくとも一種であることが機械的強度、耐熱性、耐薬品性、耐久性などの観点から好ましく、中でも本発明では、フィルム特性、価格面からポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0009】ポリエステルの固有粘度 (IV) は、0.6 dl/g以上から1.0 dl/g以下の範囲が好ましく、特に0.65 dl/g以上から0.80 dl/g以下の範囲がフィルムの製膜性、寸法安定性、耐引裂性の観点からより好ましい。

【0010】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムでは、長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) あるいは幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) のいずれか一方のヤング率は7 GPa以上であり、広角X線ディフラクトメータ法による結晶配向解析で、該ポリエステルフィルムをその法線を軸として回転した時に得られる、該ポリエステル主鎖方向の結晶面の回折ピークの円周方向の半価幅が55度以上から85度以下の範囲にあることが必要である。ポリエステル主鎖方向の結晶面の回折ピークの円周方向の半価幅は二軸配向ポリエステルフィルムの結晶の配向の方向の分布の広がりを表すものであり、この半価幅が55度未満の場合、フィルムの面内の全方位に高強度であるフィルムが得られず、また半価幅が85度を越える場合には、フィルムの引裂伝播抵抗が小さくなってテープ破断が生じ易く、本発明の目的を達成できないからである。ここで、ポリエステル主鎖方向の結晶面とは、広角X線ディフラクトメータ法によって回折ピークとして検知される結晶面の中で、その法線がポリエステル主鎖方向に最も近い結晶面であり、ポリエチレンテレフタレートでは(-105)面、ポリエチレン-2,6-ナフタレートでは(-306)面である。前記半価幅は、60度以上から85度以下の範囲がより好ましく、65度以上から80度以下の範囲が、本発明の効果をj得る上で最も好ましい。

【0011】フィルムの長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) あるいは幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) のいずれか一方のヤング率が7 GPa未満では、フィルムの剛性が不足し、薄膜テープ状態で応力伸び変形 (特に長手方向) やエッジダメージ (特に幅方向) が起こりやすくなるので好ましくない。 Y_{mMD} および Y_{mTD} のいずれか一方のヤング率は、テープの伸び変形、エッジダメージの観点から、8 GPa以上がより好ましい。また、フィルムの長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) あるいは幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) のいずれか一方のヤング率の

上限は、磁気テープの破断を避ける点から 14 GPa を越えないことが好ましい。

【0012】本発明のフィルムのポリエステル主鎖方向の結晶サイズは、45 Å 以上から 90 Å 以下の範囲にあることが好ましい。ここで、ポリエステル主鎖方向とは、ポリエステル主鎖方向に最も近い、結晶面の法線方向であり、ポリエチレンテレフタレートでは (-105) 面、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートでは (-306) 面の法線方向である。該結晶サイズが 45 Å 未満では、テープの伸び変形が大きくなって、エッジダメージも発生し易く、またテープ加工後の保存安定性が悪化する。また、結晶サイズが 90 Å を越えるとテープ破断の発生頻度が高くなるので注意すべきである。該結晶サイズは、使用するポリエステルによって変わるが、ポリエチレンテレフタレートの場合、50 Å 以上から 85 Å 以下の範囲が好ましく、55 Å 以上から 80 Å 以下の範囲がより好ましい。また使用するポリエステルがポリエチレン-2, 6-ナフタレートの場合には、50 Å 以上から 65 Å 以下の範囲がさらに好ましい。

【0013】本発明のフィルムの長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) と幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) の和 ($Y_{mMD} + Y_{mTD}$) は、13 GPa 以上から 25 GPa 以下の範囲にあり、かつ、斜め方向のヤング率は、6 GPa 以上から 10 GPa 以下の範囲にあることが好ましい。ここで斜め方向のヤング率とは、フィルムの長手方向を 90 度、幅方向を 0 度としたときの、フィルム面内における 45 度または 135 度の方向のヤング率である。前記ヤング率の和が 13 GPa 未満で、斜め方向のヤング率が 6 GPa 未満の場合、応力による伸び変形が起こりやすい。また、これとは逆に、ヤング率の和が 25 GPa を越え、斜め方向のヤング率が 10 GPa を越えると、フィルムの耐引裂性、熱収縮特性が悪化し、本発明の効果が得られにくくなるので注意すべきである。フィルムの長手方向のヤング率 (Y_{mMD}) と幅方向のヤング率 (Y_{mTD}) の和 ($Y_{mMD} + Y_{mTD}$) が、14 GPa 以上から 20 GPa 以下、斜め方向のヤング率は、7 GPa 以上から 9 GPa 以下の範囲がより好ましい。

【0014】また、ベースフィルムにコートする磁性層の剛性、テープの使用条件によるが、 Y_{mMD} と Y_{mTD} の比 (Y_{mMD}/Y_{mTD}) は、0.6~1.3 の範囲がテープのエッジダメージ抑制の観点で好ましく、0.7~1.2 の範囲がさらに好ましい。ベースフィルムに磁性層を付加して磁性層による剛性アップを図る場合には、 Y_{mMD} は 6.0 GPa 以上が好ましく、(Y_{mMD}/Y_{mTD}) は 0.6~0.9 の範囲が好ましい。

【0015】本発明では、温度 50℃、荷重 28 MPa の条件下で 30 分経過後のクリープコンプライアンスが、0.11 GPa⁻¹ 以上から 0.35 GPa⁻¹ 以下の

範囲にあることが好ましい。本発明のクリープコンプライアンスが 0.35 GPa⁻¹ を越える場合は、テープの走行時あるいは保存時の張力によって、テープの伸び変形が起こりやすくなり、記録再生時にトラックずれを発生し易くなる。また、これとは逆にクリープコンプライアンスが 0.11 未満の場合には、テープ破断が頻発する。本発明のクリープコンプライアンスが、0.15 GPa⁻¹ 以上から 0.30 GPa⁻¹ 以下の範囲がより好ましい。ここで、本発明のクリープコンプライアンスとは、「高分子化学序論 (第 2 版)」(株)化学同人発行) 150 頁に記載されたものである。

【0016】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムでは、テープの切断および走行耐久性の観点から、フィルム厚みを 5 μm に換算した幅方向の引裂伝播抵抗は、0.7 g 以上から 1.8 g 以下の範囲が好ましい。本発明の幅方向の引裂伝播抵抗は、0.8 g 以上から 1.5 g 以下の範囲がより好ましい。

【0017】上述したように、本発明では、使用するポリエステルがポリエチレンテレフタレートであることが好ましいが、この場合、フィルムの厚み方向の屈折率 (n_{zd}) は、1.470 以上から 1.485 以下、面配向係数 (f_n) は 0.175 以上から 0.195 以下の範囲が好ましい。本発明の厚み方向の屈折率 (n_{zd}) が 1.485 を越え、面配向係数 (f_n) が 0.175 未満の場合は、磁気テープの走行時に、テープにかかる応力による伸び変形が起こりやすくなり、トラックずれを起こしやすくなる。また厚み方向の屈折率 (n_{zd}) が 1.470 未満で、面配向係数 (f_n) が 0.195 を越える場合は、フィルムの引裂伝播抵抗が小さくなり、テープ破断が生じ易くなるので注意すべきである。本発明のフィルムの厚み方向の屈折率 (n_{zd}) は、1.473 以上から 1.482 以下、面配向係数 (f_n) は 0.180 以上から 0.193 以下の範囲がより好ましい。

【0018】本発明の二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムの密度は、1.385 以上から 1.400 以下の範囲が好ましい。本発明のフィルムの密度が 1.385 未満では、フィルムの構造固定が不十分であるため、テープの保存性が悪化し易くなり、またフィルムの密度が 1.400 を越えると、フィルムの引裂伝播抵抗が低下し、テープ切断が発生し易くなるからである。

【0019】本発明の二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムでは、テープの伸び変形性および保存性の観点から、熱収縮開始温度が 70℃ 以上、温度 80℃ での熱収縮率が 0.5% 以下が好ましい。より好ましくは、熱収縮開始温度が 75℃ 以上、温度 80℃ の熱収縮率が 0.3% 以下である。本発明の熱収縮開始温度が 70℃ 未満であったり、温度 80℃ の熱収縮率が 0.5% を越える場合は、寸法安定性が損なわれやすく、走行時の磁気テープと記録ヘッドとの摩擦熱による磁気テープの昇温時に熱変形が起こりやすくなったり、テープの保

存性が悪化する傾向があるので注意すべきである。また熱収縮開始温度の上限は、寸法安定性の点で高い方が好ましいが、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムの場合、105℃を越えるようにすると、フィルムのヤング率が本発明の範囲とするのが困難になるので好ましくない。また温度80℃での熱収縮率が-0.2%

(熱伸びの方向)を越える場合は、磁気テープの加工工程で皺発生の原因になるので好ましくない。

【0020】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、例えばデータ・ストレージ用磁気テープ、デジタルビデオカセット磁気テープなどの高密度磁気記録用テープのベースフィルムに適し、特にデータ・ストレージ用磁気テープとしては、アドバンスドインテリジェントテープ(AIT)、デジタルリニアテープ(DLT)、リニアテープオープン(LTO)などのベースフィルムに適したものであり、磁気記録密度としては、好ましくは30GB(ギガバイト)以上、より好ましくは70GB、さらにより好ましくは100GB以上である。

【0021】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの厚みは、用途、目的に応じて適宜決定できる。通常磁気記録媒体用途では1 μ m以上から20 μ m以下の範囲が好ましい。データ用塗布型磁気記録媒体用途では2 μ m以上から15 μ m以下の範囲が好ましく、データ用蒸着型磁気記録媒体用途では3 μ m以上から9 μ m以下の範囲が好ましい。

【0022】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの磁気記録面の表面粗さ(Ra)(中心線平均粗さ)は、0.2~15nmの範囲が磁気ヘッドと磁気テープとの間隔が近くなり、電磁変換特性が良くなるので好ましい。また磁気記録面の反対側のテープ走行面の表面粗さ(Ra)は、5~30nmの範囲が、ベースフィルムの取扱い性、フィルムのロール状への巻き上げ性などの観点から好ましい。このようにフィルムの表裏の表面粗さを個別にコントロールすることは、テープの走行性と電磁変換特性を両立させるのに非常に好ましい。これを達成する方法としては、径の異なる粒子をそれぞれポリエステルに添加した2種類の樹脂を共押出し、2層以上の積層フィルムとする方法が好ましく、磁気記録面側に薄膜を積層して3層積層とすることも好適に行うことができる。2層積層フィルムの場合、磁気記録面となる層の厚み(A)とテープ走行面の層の厚み(B)の比(A/B)は、80/1から3/1の範囲が好ましい。

【0023】本発明のポリエステルフィルム中には、無機粒子や有機粒子、その他の各種添加剤、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤などを添加してもかまわない。また、他の樹脂、例えば主鎖にメソゲン基(液晶性の構造単位)を有する共重合ポリエステル樹脂を少量添加してもよい。

【0024】無機粒子の具体例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタンなど

の酸化物、カオリン、タルク、モンモリロナイトなどの複合酸化物、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、リン酸第3カルシウム、リン酸第2カルシウム、リン酸第1カルシウムなどのリン酸塩などを用いることができるが、これらに限定されるわけではない。また、これらは目的に応じて2種以上用いてもかまわない。

【0025】有機粒子の具体例としては、ポリスチレンもしくは架橋ポリスチレン粒子、スチレン・アクリル系及びアクリル系架橋粒子、スチレン・メタクリル系及びメタクリル系架橋粒子などのビニル系粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド、シリコーン、ポリテトラフルオロエチレンなどの粒子を用いることができるが、これらに限定されるものではなく、粒子を構成する部分のうち少なくとも一部がポリエステルに対し不溶の有機高分子微粒子であれば如何なる粒子でもよい。また有機粒子は、易滑性、フィルム表面の突起形成の均一性から粒子形状が球形状で均一な粒度分布のものが好ましい。

【0026】これらの粒子の粒径、配合量、形状などは用途、目的に応じて選ぶことが可能であるが、通常は、平均粒子径としては0.01 μ m以上2 μ m以下の範囲、配合量としては、0.002重量%以上2重量%以下の範囲が好ましい。

【0027】主鎖にメソゲン基を有する共重合ポリエステル樹脂の具体例としては、モノオキシモノカルボン酸化合物、芳香族ジヒドロキシ化合物、芳香族ジカルボン酸、アルキレンジオールから得られる共重合ポリエステルが挙げられる。モノオキシモノカルボン酸化合物としては、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が挙げられる。芳香族ジヒドロキシ化合物としては、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸などが挙げられる。アルキレンジオールとしては、エチレングリコール、ブタンジオールが挙げられる。モノオキシモノカルボン酸化合物および芳香族ジヒドロキシ化合物の共重合量の和(M)とアルキレンジオールの共重合量(N)のモル比(M/N)は、80/20~50/50の範囲が好ましい。ポリエチレンテレフタレートフィルムまたはポリエチレンナフタレートフィルムに添加する共重合ポリエステルの好ましい例としては、p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、エチレングリコール、テレフタル酸または2,6-ナフタレンジカルボン酸からなる共重合ポリエステルが挙げられる。ポリエステルフィルムへの添加量としては0.5~10.0重量%の範囲が好ましい。

【0028】以上、特定の構造と物性を有する二軸配向ポリエステルフィルムが、テープの破断を低減し、走行耐久性、保存性を改善できるため、高密度磁気記録テープ用のベースフィルムとして極めて好適であることを示した。次に本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの製造法について説明する。但し、本発明の要旨を越えない限り、本発明は以下の説明によって限定されるものでないことは無論である。

【0029】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、ポリエステル樹脂を熔融成形したシートを、長手方向と幅方向に逐次二軸延伸または／および同時二軸延伸により延伸配向を付与したフィルムであり、二軸延伸を多段階の温度で順次に延伸を重ねて、高度に配向させることにより得られる。

【0030】以下では、まず好ましい製造法をポリエチレンテレフタレート（以後、PETと略称する。）フィルムの逐次二軸延伸を具体例として説明する。

【0031】PETのペレット（ガラス転移温度 T_g ；75℃、融解温度 T_m ；255℃）を真空中で十分に乾燥して、270～300℃の温度に加熱された押出機に供給し、T型口金よりシート状に押し出す。この熔融されたシートを、表面温度10～40℃に冷却されたドラム上に静電気で密着させて冷却固化し、実質的に非晶状態の未延伸キャストフィルムを得る。この際、長手方向の屈折率および幅方向の屈折率は、好ましくは1.570～1.575にコントロールし、結晶化度は、好ましくは1.5%以下、より好ましくは1.0%以下に保つことが、次の延伸の効果を発揮する点から好ましい。さらに、この未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み

(A)と幅方向中央部厚み(B)との比(A/B)は好ましくは2～6、より好ましくは3～5が、これ以降の延伸に好ましく用いられる。

【0032】この未延伸フィルムを加熱された金属ロール群（表面材質：シリコン）に導き、(T_g+25)℃～(T_g+45)℃の温度範囲で1.5～2.5倍に長手方向に延伸する(MD延伸1)。この際、長手方向の延伸は倍率を2段階に分割して延伸するのが好ましい。次いで、そのフィルムの両端部を走行するクリップで把持してテンターに導き、フィルムを予熱した後、(T_g+25)℃～(T_g+45)℃の温度範囲で1.5～2.5倍に幅方向に延伸し(TD延伸1)、引き続き、(T_g-15)℃～(T_g+10)℃の温度で3～5倍に幅方向に延伸する(TD延伸2)。MD延伸1とTD延伸1が終了した段階のフィルムの長手方向および幅方向の屈折率は、好ましくは1.590以下、より好ましくは1.580以下である。この時の複屈折としては、好ましくは0～0.02、より好ましくは0～0.01、さらに好ましくは0～0.005である。密度法による結晶化度を好ましくは6%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは2%以下とするのがこれ以降

の延伸に好ましい。このように、延伸によって配向および結晶化度が高まらない温度で長手方向および幅方向に1.5～2.5倍に延伸することが好ましい。このような延伸を行うと、高分子鎖の絡み合いが解れ、ベンゼン環が相互に面配向して、2～3個上下に積層し重なった構造（スタック構造）を形成させることができ、この構造を形成させた後、再度、延伸を多段階で行う方法が、本発明で開示するフィルムを得る上で好ましいのである。

【0033】上記TD延伸2の延伸温度は、(T_g-15)℃～(T_g+10)℃の温度範囲で行うことが好ましい。このように(T_g+10)℃以下の温度で延伸を行う場合、幾分かネッキングを伴う延伸（疑似ネッキング延伸）となるので、延伸倍率は3倍以上に設定するのが好ましい。TD延伸2の延伸倍率を3倍未満とすると、フィルムに厚みむらが発生しやすくなるので注意すべきである。このように T_g 近傍の温度で高倍率に延伸が可能とするには、上記のMD延伸1とTD延伸1の延伸を上記の好ましい温度、倍率を組み合わせを行い、得られるフィルムの特性を上記の好ましい範囲とすることが重要である。

【0034】次にこのフィルムを加熱された金属ロール群（表面材質＝ハードクロムメッキ鏡面仕上げ）に導き、(T_g-15)℃～(T_g+10)℃の温度と{(T_g+10)℃を越える温度}～(T_m-45)℃の温度範囲に加熱された金属ロール群間で長手方向に3～8倍に2段階以上の温度で再延伸する(MD延伸2)。(T_g-15)℃～(T_g+10)℃の温度での1段目の長手方向の再延伸倍率は、MD延伸2の工程のトータル倍率の70～95%程度延伸するのが好ましい。またこの長手方向の再延伸の1段目の延伸倍率{(T_g-15)℃～(T_g+10)℃の温度の延伸}を2段階以上に分割して延伸するのが好ましい。

【0035】次いで、フィルムの両端部を走行するクリップで把持してテンターに導き、フィルムを予熱した後、{(T_g+10)℃を越える温度}～(T_m-45)℃の温度範囲で温度を徐々に高めながら、1.2～2.5倍の倍率で、幅方向に1段階もしくは2段階以上の多段階で延伸する(TD延伸3)。TD延伸3の延伸温度は、フィルムの結晶化が上昇し始める温度(T_m-120)～(T_m-45)℃が好ましい。このフィルムを引き続き(T_m-75)℃～(T_m-35)℃の温度範囲で熱固定を行い、熱固定温度からの冷却過程で幅方向および／または長手方向に弛緩処理を行う。この場合2段階以上の温度で（例えば180～130℃と130～90℃）で弛緩処理するのが好ましい。幅方向の弛緩処理は、クリップを走行させるレールを幅方向に順次縮小させる方法、長手方向の弛緩処理は、フィルム端部を把持しているクリップの間隔を順次縮小させる方法を適宜好ましく用いて行うことができる。

【0036】さらに、このフィルムを ($T_g - 30$) °C ~ ($T_g + 110$) °C の温度範囲で再熱処理してもよい。再熱処理の方法としては、加熱オープンにより再熱処理する方法、加熱ロール群により再熱処理する方法を適宜好適に用いることができる。加熱オープンにより再熱処理する方法としては、例えばエッジ（製膜時に形成されるフィルム両端部の厚みの厚い部分のこと）付きフィルムを 2 MPa 以上の張力与えて長手方向に応力をかけ、さらに加熱オープン装置の入り口の幅だし装置（例えばエキスパンダーロールなど）で幅方向のフィルムたるみを伸ばした後、加熱オープンの前後に付設したニップロールを介して、熱処理する方法が好ましい。この時、前のニップロールの走行速度より後のニップロールの走行速度を減速することで、長手方向の弛緩処理をしてもよい。また加熱ロール群により再熱処理する方法としては、例えば加熱ロール群の前後に付設したニップロールを介して、熱処理する方法が好ましい。この時、前のニップロールの走行速度より後のニップロールの走行速度を減速することにより、長手方向の弛緩処理をしてもよい。

【0037】さらに製膜したフィルムのエッジを切り除き、小幅にスリットしてロール状に巻き上げたロールフィルムを ($T_g - 30$) °C ~ ($T_g + 30$) °C の温度で 1 ~ 10 日間エージング処理をしてもよい。

【0038】次に、同時二軸延伸法を適用した製造例について説明する。基本的なフィルムの製造思想および延伸条件は、上記の逐次二軸延伸と変わることはなく、逐次二軸延伸工程の一部、あるいは全工程を同時二軸延伸する方法が適用できる。例えば、MD 延伸 1 と TD 延伸 1 を同時二軸延伸した後、それ以降を逐次延伸する方法、MD 延伸 1 と TD 延伸 1、TD 延伸 2 と MD 延伸 2 の 1 段目の延伸をそれぞれ同時二軸延伸した後、それ以降を逐次延伸する方法、MD 延伸 1 と TD 延伸 1 を逐次二軸延伸した後、それ以降の TD 延伸 2 と MD 延伸 2 の 1 段目の延伸、および MD 延伸 2 の 2 段目の延伸と TD 延伸 3 を同時延伸する方法、MD 延伸 1、TD 延伸 1、TD 延伸 2、MD 延伸 2 の 1 段目の延伸をそれぞれ逐次延伸した後、それ以降の MD 延伸 2 の 2 段目の延伸と TD 延伸 3 を同時二軸延伸する方法、MD 延伸 1 と TD 延伸 1、TD 延伸 2 と MD 延伸 2 の 1 段目の延伸、MD 延伸 2 の 2 段目の延伸と TD 延伸 3 のそれぞれの工程を同時二軸延伸する方法が挙げられる。

【0039】以下では、MD 延伸 1 と TD 延伸 1、TD 延伸 2 と MD 延伸 2 の 1 段目の延伸、MD 延伸 2 の 2 段目の延伸と TD 延伸 3 のそれぞれの工程、すなわち全工程を同時二軸延伸する方法を例に説明する。

【0040】逐次二軸延伸法の製造例で述べた方法と同様にして、実質的に非晶状態の未延伸キャストフィルムを得る。この際、長手方向の屈折率および幅方向の屈折率は、好ましく 1.570 ~ 1.575 にコントロール

し、結晶化度は、好ましくは 1.5 % 以下、より好ましくは 1.0 % 以下に保つことが、次の延伸の効果を発揮する点からも好ましい。さらに、この未延伸キャストフィルムのエッジ部の最大厚み (A) と幅方向中央部厚み (B) との比 (A/B) は、好ましくは 2.0 ~ 6.0、より好ましくは 3 ~ 5、さらに好ましくは 3 ~ 4 の範囲が、これ以降の延伸に好ましく用いられる。

【0041】このキャストフィルムの両端部をクリップ（把持具）で把持して同時二軸延伸装置に導き、($T_g + 25$) °C ~ ($T_g + 45$) °C の温度で長手方向および幅方向に 1.5 ~ 2.5 倍に同時二軸延伸する。この同時二軸延伸フィルムの長手方向および幅方向の屈折率は、好ましくは 1.590 以下、より好ましくは 1.580 以下である。この時の複屈折としては、好ましくは 0 ~ 0.02、より好ましくは 0 ~ 0.01、さらに好ましくは 0 ~ 0.005 である。密度法による結晶化度は好ましくは 6 % 以下、より好ましくは 3 % 以下、さらに好ましくは 2 % 以下とするのがこれ以降の延伸に好ましい。引き続き、この二軸延伸フィルムを ($T_g - 15$) °C ~ ($T_g + 10$) °C の温度で長手方向および幅方向に 3 ~ 5 倍に同時二軸延伸する。引き続き、このフィルムを { ($T_g + 10$) °C を越える温度 } ~ (ポリエステルの融点 $T_m - 45$) °C の温度で長手方向および幅方向に 1.2 ~ 2.5 倍に 1 段階もしくは 2 段階以上の多段階で同時二軸延伸する。この工程の同時二軸延伸温度は、フィルムの結晶化が上昇し始める温度 ($T_m - 120$) ~ ($T_m - 45$) °C がより好ましい。このフィルムを引き続き ($T_m - 75$) °C ~ ($T_m - 35$) °C の温度範囲で熱固定を行い、熱固定温度からの冷却過程で幅方向および長手方向に弛緩処理を行う。この場合 2 段階以上の温度で（例えば 180 ~ 130 °C と 130 ~ 90 °C）で弛緩処理するのが好ましい。幅方向の弛緩処理は、クリップを走行させるレールを幅方向に順次縮小させ、長手方向の弛緩処理は、フィルム端部を把持しているクリップの間隔を順次縮小させる方法で行う。

【0042】本発明で好ましく用いる同時二軸延伸装置としては、把持具（クリップ）の長手方向の走行具の駆動方式がリニアモータ方式である同時二軸延伸テンターが好ましい。またフィルムの端部と把持具とが接触する面の形状が、長手方向の長さ (L_{MD}) と幅方向の長さ (L_{TD}) の比 (L_{MD}/L_{TD}) が 3 ~ 1.5 が、フィルムの端部の長手方向の均一延伸性の点から好ましい。また延伸に提供されるフィルム端部の把持具の温度は、($T_g + 15$) ~ ($T_g + 50$) °C の温度とするのがフィルムの端部の長手方向の均一延伸性の点から好ましい。

【0043】尚、本発明では、フィルムの表面特性を付与するため、例えば易接着性、易滑性、離型性、制電性を付与するために、フィルムの延伸の前または後の工程で、ポリエステルフィルムの表面に塗材をコーティングすることができる。

【0044】本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、好適に磁気記録媒体に用いられるが、そのほか、電気コンデンサー、熱転写リボンとして用いることもできる。

【0045】〔物性値の評価法〕

X線回折装置 : (株) 理学電機社製 4036A2型 (管球型)
 X線源 : CuK α 線 (Niフィルター使用)
 出力 : 40kV 20mA
 ゴニオメータ : (株) 理学電機社製
 スリット : 2mm ϕ -1°-1°
 検出器 : シンチレーションカウンタ
 計数記録装置 : (株) 理学電機社製 RAD-C型

2 θ / θ スキャンで得られた結晶面の回折ピーク位置に、2cm \times 2cmに切出して、方向をそろえて重ね合わせた試料およびカウンタを固定し、試料を面内回転させることにより円周方向のプロファイルを得る (β スキャン)。 β スキャンで得られたピークプロファイルのうち、ピークの両端の谷部分をバックグラウンドとして、

X線回折装置 : (株) 理学電機社製 4036A2型
 X線源 : CuK α 線 (Niフィルター使用)
 出力 : 40kV 20mA
 ゴニオメータ : (株) 理学電機社製
 スリット : 2mm ϕ -1°-1°
 検出器 : シンチレーションカウンタ
 計数記録装置 : (株) 理学電機社製 RAD-C型

2cm \times 2cmに切り出して、方向をそろえて重ね合わせ、コロジオン・エタノール溶液で固めた試料をセットして、広角X線回折測定で得られた2 θ / θ 強度データのうち、各方向の面の半価幅から、下記のScherrerの式を用いて計算した。ここで結晶サイズは、配向主軸方向を測定した。

$$\text{結晶サイズ } L (\text{\AA}) = K\lambda / \beta_0 \cos \theta_B$$

K : 定数 (=1.0)

λ : X線の波長 (=1.5418 \AA)

θ_B : ブラッグ角

$$\beta_0 = (\beta_E^2 - \beta_I^2)^{1/2}$$

β_E : 見かけの半価幅 (実測値)

β_I : 装置定数 (=1.046 $\times 10^{-2}$)

【0047】(3) ヤング率

ASTM-D882に規定された方法に従って、インストロントタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記の条件とした。

測定装置 : オリエンテック (株) 製フィルム強伸度自動測定装置 “テンシロンAMF/RTA-100”

試料サイズ : 幅10mm \times 試長間100mm、

引張り速度 : 200mm/分

測定環境 : 温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度65%RH

【0048】(4) クリープコンプライアンス

フィルムを幅4mmにサンプリングし、試長15mmになるように、真空理工 (株) 製TMA TM-3000

(1) 広角X線回折法によるフィルムの結晶面回折ピークの円周方向の半価幅

X線回折装置 (株) 理学電機社製 4036A2型 (管球型) を用いて下記の条件で、ディフラクトメータ法により測定した。

X線回折装置 : (株) 理学電機社製 4036A2型 (管球型)

X線源 : CuK α 線 (Niフィルター使用)

出力 : 40kV 20mA

ゴニオメータ : (株) 理学電機社製

スリット : 2mm ϕ -1°-1°

検出器 : シンチレーションカウンタ

計数記録装置 : (株) 理学電機社製 RAD-C型

ピークの半価幅 (deg) を計算した。

【0046】(2) 広角X線回折法から得られる結晶サイズ

X線回折装置 (株) 理学電機社製 4036A2型) を用いて下記の条件で、透過法により測定した。

X線回折装置 : (株) 理学電機社製 4036A2型
 X線源 : CuK α 線 (Niフィルター使用)
 出力 : 40kV 20mA
 ゴニオメータ : (株) 理学電機社製
 スリット : 2mm ϕ -1°-1°
 検出器 : シンチレーションカウンタ

および加熱制御部TA-1500にセットした。50 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RHの条件下、28MPaの荷重をフィルムにかけて、30分間保ち、その時のフィルム伸び量を測定した。フィルムの伸縮量 (%表示、 ΔL) は、カノーパス電子 (株) 製ADコンバータADX-98Eを介して、日本電気 (株) 製パーソナルコンピューターPC-9801により求め、次式からクリープコンプライアンスを算出した。

$$\text{クリープコンプライアンス (GPa}^{-1}\text{)} = (\Delta L / 100) / 0.028$$

【0049】(5) 引裂伝播抵抗

軽荷重引裂試験機 (東洋精機製作所製) を用いてASTM-D1922に従って測定した。サンプルサイズは、64 \times 51mmとし、13mmの切り込みを入れ、残りの51mmを引き裂いた時の指示値を読みとった。

【0050】(6) 屈折率および面配向係数 (f_n)

屈折率は、JIS-K7105に規定された方法に従って、ナトリウムD線を光源として、(株) アタゴ製のアップ屈折率計4型を用いて測定した。なおマウント液はヨウ化メチレンを用いて、23 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RHにて測定した。面配向係数 (f_n) は、測定した各屈折率から次式から求めた。

$$\text{面配向係数 } (f_n) = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD}$$

n_{MD} : 長手方向の屈折率

n_{TD} : 幅方向の屈折率

n_{2D} : 厚み方向の屈折率

【0051】 (7) 複屈折

NIKON製偏光顕微鏡にベレックコンペンセータを使用してフィルムのリターデーション(R)を測定して、次式により複屈折(Δn)を求めた。

$$\Delta n = R / d$$

R : リターデーション(μm)

d : フィルム厚さ(μm)

【0052】 (8) 密度および結晶化度

JIS-K7112の密度勾配管法により、臭化ナトリウム水溶液を用いてフィルムの密度を測定した。また、この密度を用いて、ポリエステルの結晶密度、非晶密度から次式で結晶化度(%)を求めた。

$$\text{結晶化度}(\%) = [(\text{フィルム密度} - \text{非晶密度}) / (\text{結晶密度} - \text{非晶密度})] \times 100$$

PETの場合：非晶密度：1.335g/cm³

結晶密度：1.455g/cm³

【0053】 (9) 熱収縮開始温度

(4)項のTMA装置に幅4mmにサンプリングしたフィルムを試長15mmにセットし、荷重1gをかけて、昇温速度2℃/分で120℃まで昇温し、その時の収縮量(%表示)を測定した。このデータを出力して温度と収縮量を記録したグラフから、収縮によって、0%のベースラインから離れる温度を読みとり、その温度を熱収縮開始温度とした。

【0054】 (10) 熱収縮率

JIS-C2318に従って、測定した。

試料サイズ：幅10mm、標線間隔200mm

測定条件：温度80℃、処理時間30分、無荷重状態

(磁性塗料の組成)

・強磁性金属粉末	: 100重量部
・変成塩化ビニル共重合体	: 10重量部
・変成ポリウレタン	: 10重量部
・ポリイソシアネート	: 5重量部
・ステアリン酸	: 1.5重量部
・オレイン酸	: 1重量部
・カーボンブラック	: 1重量部
・アルミナ	: 10重量部
・メチルエチルケトン	: 75重量部
・シクロヘキサノン	: 75重量部
・トルエン	: 75重量部

(バックコート組成)

・カーボンブラック(平均粒径20nm)	: 95重量部
・カーボンブラック(平均粒径280nm)	: 10重量部
・ α アルミナ	: 0.1重量部
・変成ポリウレタン	: 20重量部
・変成塩化ビニル共重合体	: 30重量部
・シクロヘキサノン	: 200重量部
・メチルエチルケトン	: 300重量部
・トルエン	: 100重量部

80℃熱収縮率を次式より求めた。

$$\text{熱収縮率}(\%) = [(L_0 - L) / L_0] \times 100$$

L_0 : 加熱処理前の標線間隔

L : 加熱処理後の標線間隔

【0055】 (11) ガラス転移温度T_g、融解温度T_m、

示差走査熱量計として、セイコー電子工業(株)製“ロボットDSC-RDC220”を用い、データ解析装置として、同社製“ディスクセッション”SSC/5200を用い、サンプルを5mg採取し、室温から昇温速度20℃/分で280℃まで昇温して5分間保持後、液体窒素で急冷し、再度室温から昇温速度20℃/分で280℃まで昇温した時に得られた熱カーブより、T_g、T_mを求めた。

【0056】 (12) 中心線平均表面粗さ(R_a)

(株)小坂研究所製の高精度薄膜段差計ET-10を用いて、JIS-B-0601に準じて中心線平均表面粗さ(R_a)を求めた。触針先端半径0.5 μm 、針圧5mg、測定長1mm、カットオフ0.08mmとした。

【0057】 (13) 磁気テープの走行耐久性および保存性

発明のフィルムの表面に、下記組成の磁性塗料を塗布厚さ2.0 μm になる塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。次いで反対面に下記組成のバックコート層を形成した後、カレンダー処理した後、60℃で、48時間キュアリングする。上記テープ原反を1/2インチ幅にスリットし、磁気テープとして、長さ670m分を、カセットに組み込んでカセットテープとした。

【0058】作成したカセットテープを、IBM製Magstar 3590 MODEL B1A Tape Driveを用い、100時間走行させ、次の基準でテープの走行耐久性を評価した。

○：テープ端面の伸び、折れ曲がりがなく、削れ跡が見られない。

△：テープ端面の伸び、折れ曲がりがないが、一部削れ跡が見られる。

×：テープ端面の一部が伸び、ワカメ状の変形が見られ、削れ跡が見られる。

【0059】また、上記作成したカセットテープをIBM製Magstar 3590 MODEL B1A Tape Driveに、データを読み込んだ後、カセットテープを40℃、80%RHの雰囲気中に100時間保存した後、データを再生して次の基準で、テープの保存性を評価した。

○：トラックずれも無く、正常に再生した。

△：テープ幅に異常が無いが、一部に読みとり不可が見られる。

×：テープ幅に変化があり、読みとり不可が見られる。

【0060】

【実施例】以下に、本発明のより具体的な実施例について説明する。

実施例1～3、比較例1～4

押出機A、B 2台を用い、280℃に加熱された押出機Aには、PET-I（固有粘度0.65、ガラス転移温度75℃、融解温度255℃、平均径0.07μmの球状シリカ粒子0.16重量%配合）のペレットを180℃で3時間真空乾燥した後供給し、同じく280℃に加熱された押出機Bには、PET-II（固有粘度0.65、ガラス転移温度75℃、融解温度255℃、平均径0.3μmの球状架橋ポリスチレン粒子0.2重量%と平均径0.8μmの球状架橋ポリスチレン粒子0.01重量%配合）のペレットを180℃で3時間真空乾燥した後供給し、Tダイ中で合流し（積層比I/II=10/1）、表面温度25℃のキャストドラム上に静電気により密着させて冷却固化し積層未延伸フィルムを得た。この積層未延伸フィルムの長手方向の屈折率は1.571、幅方向の屈折率は1.570、結晶化度は0.8%であった。この未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み（A）と幅方向中央部の厚み（B）の比（A/B）は、3.8である。この未延伸フィルムを加熱ロール群（表面材質：シリコンゴム）で加熱して、表1に示した温度、倍率で長手方向に延伸を行い冷却した（MD延伸1）。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、表1に示した温度と倍率により、2段階で幅方向に延伸した（TD延伸1、2）。このフィルムを加熱金属ロールで加熱して、表2に示した温度と倍率で長手方向に延伸した（MD延伸2）。次いで、このフィルムの両端部をクリップで把持しテンターに導き表2

に示した温度と倍率で2段階で幅方向に延伸し（TD延伸3）、引き続き200℃の温度で熱固定を施した後、150℃の冷却ゾーンで幅方向に3%の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに100℃のゾーンで幅方向に1.0%弛緩率で弛緩処理してフィルムを室温まで徐冷して巻取った。フィルム厚みは押出量を調節して6.7μmに合わせた。

【0061】表1にフィルムの製造条件、表2に未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み（A）と幅方向中央部の厚み（B）の比（A/B）および屈折率、結晶化度、製膜工程における屈折率、複屈折、結晶化度を示す。また、表3に得られたフィルムのヤング率、回折ピークの半価幅、結晶サイズ、斜め方向のヤング率、幅方向の引裂伝播抵抗、厚み方向の屈折率、面配向係数、密度、表面粗さを、表4にクリープコンプライアンス、熱収縮開始温度、80℃の熱収縮率、磁気テープの走行耐久性および保存性を示す。

【0062】実施例2では、MD延伸1工程の延伸倍率を2段階に分割延伸し、またMD延伸2の1段目の延伸倍率を2段階に分割延伸した。比較例1は、長手方向のPETの分子鎖の解きほぐしが不十分で、本発明の範囲のフィルムが得られない。比較例2は、MD延伸1とTD延伸1後のフィルムの配向、結晶化度が不適切となり、MD延伸2あるいはTD延伸3でフィルム破れが発生し、延伸倍率が小さくなった。比較例3は縦方向のみPET分子鎖の解きほぐしが一方向のみで、本発明の範囲のフィルムが得られない。比較例4は長手方向、幅方向のPETの解きほぐしが無く、本発明の範囲のフィルムが得られない。

【0063】比較例5

実施例1のPET原料を用いて、実施例1と同様にして積層未延伸フィルムを得る際、押出機の押出量を上げた条件で、成形シートを形成し、キャストドラムの表面温度を60℃とし、ドラムの回転を上げてシートの引き取り速度を上げた条件以外は、実施例1と同様にして積層未延伸フィルムを得た。この積層未延伸フィルムの長手方向の屈折率は1.574、幅方向の屈折率は1.572、結晶化度は1.8%であった。この未延伸フィルムを表1に示した実施例1の逐次二軸延伸条件で延伸したが、MD延伸2工程でフィルム破れが頻発したので、表1に示した逐次二軸延伸条件で延伸し、厚み6.7μmの延伸フィルムを得た。

【0064】表1にフィルムの製造条件、表2に未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み（A）と幅方向中央部の厚み（B）の比（A/B）および屈折率、結晶化度、製膜工程における屈折率、複屈折、結晶化度を示す。また、表3に得られたフィルムのヤング率、回折ピークの半価幅、結晶サイズ、斜め方向のヤング率、幅方向の引裂伝播抵抗、厚み方向の屈折率、面配向係数、密度、表面粗さを、表4にクリープコンプライアンス、熱収縮開

始温度、80℃の熱収縮率、磁気テープの走行耐久性および保存性を示す。

【0065】比較例6

実施例1のPET原料を用いて、実施例1と同様にして積層未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを加熱金属ロール群に導き、95℃の温度に加熱して、縦方向に3.0倍の倍率で延伸し、この縦延伸フィルムをテンターに導き、フィルム端部をクリップで把持し、100℃の温度に加熱して横方向に3.61倍の倍率で延伸した。この二軸延伸フィルムを加熱金属ロール群に導き、105と140℃の2段階温度で、縦方向に1.3倍と1.1倍の倍率で再延伸した。この延伸フィルムをテンターに導き、フィルム端部をクリップで把持して、190℃の温度に加熱して横方向に1.4倍の倍率で延伸し、引き続き200℃の温度で熱固定を施した後、150℃の冷却ゾーンで幅方向に3%の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに100℃のゾーンで幅方向に1.0%弛緩率で弛緩処理してフィルムを室温に徐冷して巻取った。フィルム厚みは押出量を調節して6.7μmに合わせた。

【0066】表1にフィルムの製造条件、表2に未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み(A)と幅方向中央部の厚み(B)の比(A/B)および屈折率、結晶化度、製膜工程における屈折率、複屈折、結晶化度を示す。また表3に得られたフィルムのヤング率、回折ピークの半価幅、結晶サイズ、斜め方向のヤング率、幅方向の引裂伝播抵抗、厚み方向の屈折率、面配向係数、密度、表面粗さを、表4にクリープコンプライアンス、熱収縮開始温度、80℃の熱収縮率、磁気テープの走行耐久性および保存性を示す。

【0067】実施例4

押出機A、B2台を用い、280℃に加熱された押出機AにはPET-III(固有粘度0.75、ガラス転移温度76℃、融解温度256℃、平均径0.07μmの球状シリカ粒子0.16重量%配合)のペレットを180℃で3時間真空乾燥した後に供給し、同じく280℃に加熱された押出機Bには、PET-IV(固有粘度0.75、ガラス転移温度76℃、融解温度256℃、平均径0.3μmの球状架橋ポリスチレン粒子0.2重量%と平均径0.8μmの球状架橋ポリスチレン粒子0.01重量%配合)のペレットを180℃で3時間真空乾燥した後に供給し、Tダイ中で合流し(積層比I/I=10/1)、表面温度25℃のキャストドラム上に静電気により密着させて冷却固化し、積層未延伸フィルム(長手方向の屈折率;1.572、幅方向の屈折率;1.570、結晶化度;0.6%)を得た。この未延伸フィルムを加熱ロール群(表面材質;シリコンゴム)で加熱して、表1に示した温度と倍率に長手方向に延伸して冷却した(MD延伸1)。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、表1に示した温度と倍率で幅方向に延伸し、引き続き、表1に示した

温度と倍率で幅方向に延伸した(TD延伸1、2)。このフィルムを加熱金属ロールで加熱して、表1に示した2段階温度で、表1に示した倍率で長手方向に延伸した(MD延伸2)。このフィルムの両端部をクリップで把持しテンターに導き、表1に示した2段階温度で、表1に示した倍率で幅方向に延伸した(TD延伸3)以外は、実施例1と同様にして、フィルム厚み6.7μmの二軸延伸フィルムを得た。

【0068】表1にフィルムの製造条件、表2に未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み(A)と幅方向中央部の厚み(B)の比(A/B)および屈折率、結晶化度、製膜工程における屈折率、複屈折、結晶化度を示す。また、表3に得られたフィルムのヤング率、回折ピークの半価幅、結晶サイズ、斜め方向のヤング率、幅方向の引裂伝播抵抗、厚み方向の屈折率、面配向係数、密度、表面粗さを、表4にクリープコンプライアンス、熱収縮開始温度、80℃の熱収縮率、磁気テープの走行耐久性および保存性を示す。

【0069】実施例5

押出機A、B2台を用い、290℃に加熱された押出機Aにはポリエチレンナフタレート(以下、PENと略称する)-I(固有粘度0.65、ガラス転移温度124℃、融解温度265℃、平均径0.07μmの球状シリカ粒子0.16重量%配合)のペレットを180℃で3時間真空乾燥した後に供給し、同じく290℃に加熱された押出機Bには、PEN-II(固有粘度0.65、ガラス転移温度124℃、融解温度265℃、平均径0.3μmの球状架橋ポリスチレン粒子0.2重量%と平均径0.8μmの球状架橋ポリスチレン粒子0.01重量%配合)のペレットを180℃で3時間真空乾燥した後に供給し、Tダイ中で合流し(積層比I/I=10/1)、表面温度25℃のキャストドラム上に静電気により密着させて冷却固化し積層未延伸フィルムを得た。この積層未延伸フィルムの長手方向の屈折率は1.649、幅方向の屈折率は1.648、結晶化度は0.7%であった。この未延伸フィルムを加熱ロール群(表面材質;シリコンゴム)で加熱して、表1に示した温度と倍率で長手方向に延伸を行い冷却した(MD延伸1)。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、表1に示した温度と倍率により、2段階で幅方向に延伸した(TD延伸1、2)。このフィルムを加熱金属ロールで加熱して、表1に示した温度と倍率で長手方向に延伸した(MD延伸2)。次いで、このフィルムの両端部をクリップで把持しテンターに導き、表1に示した温度と倍率で2段階で幅方向に延伸し(TD延伸3)、引き続き210℃の温度で熱固定を施した後、170℃の冷却ゾーンで幅方向に1%の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに130℃のゾーンで幅方向に0.5%弛緩率で弛緩処理してフィルムを室温まで徐冷して巻取った。フィルム厚みは押出量を調節して6.7μm

に合わせた。

【0070】表1にフィルムの製造条件、表2に未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み(A)と幅方向中央部の厚み(B)の比(A/B)および屈折率、結晶化度、製膜工程における屈折率、複屈折、結晶化度を示す。また、表3に得られたフィルムのヤング率、回折ピークの半価幅、結晶サイズ、斜め方向のヤング率、幅方向の引裂伝播抵抗、厚み方向の屈折率、面配向係数、密度、表面粗さを、表4にクリープコンプライアンス、熱収縮開始温度、80℃の熱収縮率、磁気テープの走行耐久性および保存性を示す。

【0071】比較例7

実施例5と同様にして積層未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを加熱金属ロール群に導き、140℃の温度に加熱して、縦方向に4倍の倍率で延伸し、この縦延伸フィルムをテンターに導き、フィルム端部をクリップで把持し、135℃の温度に加熱して横方向に3.8倍の倍率で延伸した。この二軸延伸フィルムを加熱金属ロール群に導き、160℃の温度で、縦方向に1.2倍の倍率で再延伸した。この延伸フィルムをテンターに導き、フィルム端部をクリップで把持して、190℃の温度に加熱して横方向に1.3倍の倍率で延伸し、引き続き210℃の温度で熱固定を施した後、170℃の冷却ゾーンで幅方向に1%の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに130℃のゾーンで幅方向に0.5%弛緩率で弛緩処理してフィルムを室温に徐冷して巻取った。フィルム厚みは押出量を調節して6.7μmに合わせた。

【0072】表1にフィルムの製造条件、表2に未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み(A)と幅方向中央部の厚み(B)の比(A/B)および屈折率、結晶化度、製膜工程における屈折率、複屈折、結晶化度を示す。表3に得られたフィルムのヤング率、回折ピークの半価幅、結晶サイズ、斜め方向のヤング率、幅方向の引裂伝播抵抗、厚み方向の屈折率、面配向係数、密度、表面粗さを、表4にクリープコンプライアンス、熱収縮開始温度、80℃の熱収縮率、磁気テープの走行耐久性および保存性を示す。

【0073】実施例6

実施例1と同様にして積層未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを加熱ロール群(表面材質:シリコンゴム)で加熱して、110℃の温度で長手方向に1.5倍×1.5倍の倍率に2段階で延伸して冷却した(MD延伸1)。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、115℃の温度で、幅方向に2.0倍の倍率に延伸し、引き続き、75℃の温度で幅方向に3.6倍の倍率に延伸を行った(TD延伸1、2)。このフィルムを加熱金属ロールで加熱して80℃の温度で長手方向に3.4倍の倍率に延伸して冷却した(MD延伸2の1段階延伸)。さらに、このフィルムの両端部をクリップで把持し同時二軸延伸テンターに導き160℃の温

度で長手方向に1.2倍、幅方向に1.3倍に同時二軸延伸し、引き続き190℃の温度で長手方向に1.1倍、幅方向に1.1倍に同時二軸延伸し、引き続き200℃の温度で熱固定を施した後、150℃の冷却ゾーンで長手方向に2%、幅方向に3%の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに100℃のゾーンで長手方向に1%、幅方向に1.0%弛緩率で弛緩処理してフィルムを室温に徐冷して巻取った。この時の同時二軸延伸テンターのフィルム把持具(クリップ)のテンター入り口での温度は、105℃であった。フィルム厚みは押出量を調節して6.7μmに合わせた。

【0074】表1にフィルムの製造条件、表2に未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み(A)と幅方向中央部の厚み(B)の比(A/B)および屈折率、結晶化度、製膜工程における屈折率、複屈折、結晶化度を示す。表3に得られたフィルムのヤング率、回折ピークの半価幅、結晶サイズ、斜め方向のヤング率、幅方向の引裂伝播抵抗、厚み方向の屈折率、面配向係数、密度、表面粗さを、表4にクリープコンプライアンス、熱収縮開始温度、80℃の熱収縮率、磁気テープの走行耐久性および保存性を示す。

【0075】実施例7

実施例1と同様にして積層未延伸フィルムを得た。但しダイ(口金)のリップの間隙を幅方向に調節して、積層未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み(A)と幅方向中央部の厚み(B)の比(A/B)を3.0とした。この未延伸フィルムの両端部をクリップで把持して、同時二軸延伸テンターに導き、110℃の温度で、長手方向および幅方向に2.0倍の倍率に同時二軸延伸し、引き続き、75℃の温度で長手方向および幅方向に3.3倍の倍率に同時二軸延伸を行った。この時の同時二軸延伸テンターの把持具のテンター入り口の温度は、100℃であった。このフィルムを加熱金属ロールで加熱して120℃と160℃の2段階の温度で長手方向に1.4倍と1.1倍の倍率に延伸して冷却した。さらに、このフィルムの両端部をクリップで把持し幅方向延伸テンターに導き、160℃の温度で幅方向に1.3倍に延伸し、引き続き190℃の温度で幅方向に1.1倍に延伸し、引き続き200℃の温度で熱固定を施した後、150℃の冷却ゾーンで幅方向に3%の弛緩率で弛緩処理を行い、さらに100℃のゾーンで幅方向に1.0%弛緩率で弛緩処理してフィルムを室温に徐冷して巻取った。フィルム厚みは押出量を調節して6.7μmに合わせた。

【0076】表1にフィルムの製造条件、表2に未延伸フィルムのエッジ部の最大厚み(A)と幅方向中央部の厚み(B)の比(A/B)および屈折率、結晶化度、製膜工程における屈折率、複屈折、結晶化度を示す。表3に得られたフィルムのヤング率、回折ピークの半価幅、結晶サイズ、斜め方向のヤング率、幅方向の引裂伝播抵抗、厚み方向の屈折率、面配向係数、密度、表面粗さ

を、表4にクリープコンプライアンス、熱収縮開始温度、80℃の熱収縮率、磁気テープの走行耐久性および保存性を示す。

【0077】

【表1】

	MD延伸1			TD延伸1		TD延伸2		MD延伸2				TD延伸3			
	温度 (℃)	倍率 (倍)	温度 (℃)	倍率 (倍)	温度 (℃)	倍率 (倍)	1段目延伸		2段目延伸		1段目延伸		2段目延伸		
							温度 (℃)	倍率 (倍)	温度 (℃)	倍率 (倍)	温度 (℃)	倍率 (倍)	温度 (℃)	倍率 (倍)	
実施例1	110	2.0	115	2.0	75	3.5	80	3.4	130	1.1	170	1.3	180	1.1	
実施例2	110	1.5/1.5	115	2.0	75	3.6	80	1.2/2.9	130	1.1	170	1.3	190	1.1	
実施例3	115	1.7	110	1.7	75	3.5	80	1.3/3.0	140	1.1	180	1.4	200	1.1	
比較例1	100	1.1	100	2.5	75	3.5	80	3.4	130	1.1	170	1.2	180	1.1	
比較例2	105	2.8	105	2.8	75	3.5	80	3.0	130	1.1	170	1.1	190	1.0	
比較例3	110	2.0	95	2.0	95	2.0	95	3.5	130	1.1	170	1.1	190	1.1	
比較例4	95	2.0	95	2.0	95	2.0	95	2.0	130	1.1	150	1.1	180	1.1	
比較例5	110	2.4	110	2.4	80	3.5	85	3.4	130	1.1	180	1.2	190	1.0	
比較例6	95	3.0	100	1.9	100	1.9	105	1.3	140	1.1	190	1.4	-	-	
実施例4	110	1.5/1.5	115	2.0	75	3.6	80	1.3/3.0	140	1.1	180	1.4	200	1.1	
実施例5	165	2.2	160	2.2	122	3.6	133	3.6	160	1.1	170	1.3	190	1.1	
比較例7	140	4.0	135	2.0	135	1.9	160	1.2	-	-	190	1.3	-	-	
実施例6	110	1.5/1.5	115	2.0	75	3.6	80	3.4	同時二軸延伸①160℃*1.2*1.3、②190℃*1.1*1.1						
実施例7	同時二軸延伸110℃*2.0*2.0倍				同時二軸延伸75℃*3.3*3.3倍				140	1.5	180	1.3	190	1.1	

	未延伸フィルムの特徴				MD延伸1とTD延伸1後のフィルム特性			
	端部厚み比 (A/B) (-)	屈折率 (-)		結晶化度 (%)	屈折率 (-)		複屈折 (-)	結晶化度 (%)
		MD	TD		長手方向	幅方向		
実施例1	3.8	1.571	1.570	0.8	1.575	1.577	0.002	0.9
実施例2	3.8	1.571	1.570	0.8	1.576	1.577	0.001	1.0
実施例3	3.8	1.571	1.570	0.8	1.574	1.575	0.001	0.9
比較例1	3.8	1.571	1.570	0.8	1.572	1.598	0.026	6.5
比較例2	3.8	1.571	1.570	0.8	1.590	1.593	0.003	7.0
比較例3	3.8	1.571	1.570	0.8	1.575	1.598	0.021	6.3
比較例4	3.8	1.571	1.570	0.8	1.595	1.597	0.002	8.0
比較例5	3.8	1.574	1.572	1.8	1.583	1.588	0.005	6.2
比較例6	3.8	1.571	1.570	0.8	1.632	1.597	0.035	17.2
実施例4	3.4	1.571	1.570	0.6	1.576	1.576	0	0.9
実施例5	3.5	1.649	1.648	0.7	1.656	1.658	0.002	0.9
比較例7	3.5	1.649	1.648	0.7	1.730	1.692	0.038	14.8
実施例6	3.8	1.571	1.570	0.8	1.576	1.577	0.001	0.9
実施例7	3.0	1.571	1.570	0.8	同時二軸延伸: $n_{MD}=1.576$, $n_{TD}=1.576$ 複屈折=0、結晶化度=0.9%			

【0079】

MD:長手方向、TD:幅方向

【表3】

	ヤング率 (GPa)		回折ピーク の半価幅 (度)	結晶 サイズ (Å)	斜め方向のヤング率 (GPa)		幅方向の 引裂伝播抵抗 (g/5μm)	厚み方向 の屈折率 (-)	面配向係数 (-)	密度 (g/cm ³)	表面粗さ (Ra) (nm)	
	MD	TD			45度	135度					I層表面	II層表面
実施例1	6.5	8.5	80	61	7.2	7.2	1.2	1.482	0.182	1.391	4.0	10.5
実施例2	7.2	9.2	85	65	7.8	7.8	1.1	1.476	0.192	1.389	3.8	8.8
実施例3	6.8	8.6	75	55	7.2	7.3	1.0	1.478	0.189	1.390	4.1	10.3
比較例1	4.8	9.2	45	43	5.6	5.6	0.6	1.488	0.173	1.391	4.2	10.6
比較例2	5.4	5.1	48	42	5.2	5.3	0.7	1.488	0.171	1.390	4.4	10.6
比較例3	5.8	5.5	42	42	5.8	5.9	0.7	1.488	0.170	1.390	4.1	10.5
比較例4	5.3	5.4	45	40	5.5	5.4	0.7	1.492	0.168	1.392	4.2	10.8
比較例5	5.2	5.8	52	43	5.8	5.9	0.7	1.489	0.170	1.390	4.5	10.7
比較例6	6.5	5.5	42	42	6.0	6.1	0.7	1.488	0.173	1.392	3.8	10.3
実施例4	6.6	8.5	80	55	7.3	7.3	1.3	1.478	0.187	1.388	3.9	10.1
実施例5	6.7	8.5	70	51	7.4	7.4	0.7	1.491	0.256	1.348	4.2	10.6
比較例7	5.8	7.8	45	40	6.4	6.3	0.5	1.490	0.253	1.349	4.3	10.7
実施例6	7.4	9.3	83	60	8.0	7.9	0.9	1.476	0.192	1.390	3.8	9.8
実施例7	7.3	7.8	82	62	7.5	7.6	1.1	1.479	0.190	1.390	4.2	10.3

MD:長手方向、TD:幅方向

【0080】

【表4】

	クリープコンプライアンス (GPa ⁻¹)		熱収縮開始温度 (℃)		80℃熱収縮率 (%)		走行耐久性	記録テープ保存性
	MD	TD	MD	TD	MD	TD		
実施例1	0.29	0.25	70	85	0.2	0	○	○
実施例2	0.20	0.17	70	85	0.2	0	○	○
実施例3	0.26	0.22	68	85	0.3	0.1	○	○
比較例1	0.45	0.20	70	76	0.2	0.2	×	×
比較例2	0.40	0.42	70	85	0.2	0.1	×	×
比較例3	0.37	0.39	70	85	0.2	-0.1	×	×
比較例4	0.42	0.41	70	85	0.1	-0.1	×	×
比較例5	0.42	0.38	70	85	0.2	0	×	×
比較例6	0.38	0.39	70	85	0.2	-0.1	△	△
実施例4	0.25	0.22	67	83	0.3	0.1	○	○
実施例5	0.32	0.29	115	121	0	0	○	○
比較例7	0.38	0.36	120	122	0	0	テープ切れ	△
実施例6	0.20	0.18	77	83	0.1	0	○	○
実施例7	0.21	0.19	73	85	0.1	0	○	○

MD:長手方向、TD:幅方向

【0081】

【発明の効果】本発明で開示する、フィルムの長手方向

のヤング率 (YmMD) あるいは幅方向のヤング率 (YmTD) のいずれか一方のヤング率が 7 GPa 以上であり、広角 X 線ディフラクトメータ法による結晶配向解析で、該ポリエステルフィルムをその法線を軸として回転した時に得られる、該ポリエステル主鎖方向の結晶面の

回折ピークの円周方向の半価幅が 55 度以上から 85 度以下の範囲にある二軸配向ポリエステルフィルムは、高密度磁気記録テープの走行耐久性、保存安定性を大幅に改善するフィルムであり、その工業的価値は極めて高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
B 29 L 9:00

識別記号

F I

テーマコード (参考)